

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 F 9/65

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 01 N 9/36

C 07 D 249/12

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 50 813 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 50 813

⑫

Aktenzeichen:

P 27 50 813.0

⑬

Anmeldetag:

14. 11. 77

⑭

Offenlegungstag:

18. 5. 78

③

Unionspriorität:

⑬ ⑭ ⑮

17. 11. 76 Italien 29420 A-76

3. 3. 77 Italien 20855 A-77

⑤

Bezeichnung:

Neue 1,3,4-Triazole, ihre Herstellung und Verwendung

⑦

Anmelder:

Montedison S.p.A., Mailand (Italien)

⑧

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

⑨

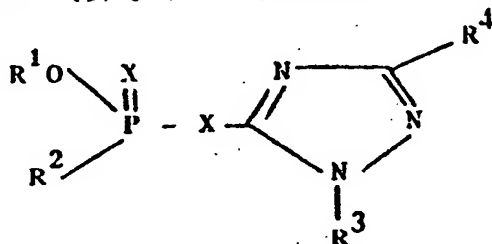
Erfinder:

Gozzo, Franco, San Donato Milanese, Mailand;
Boschi, Pier Marino, Piacenza; Longoni, Angelo, Mailand (Italien)

DE 27 50 813 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.- 1,2,4-Triazol-(5)-yl(thio)phosphate der allgemeinen Formel:



in welcher

R¹ für eine C₁₋₅ Alkylgruppe steht,

R² für OR¹, R¹, C₆H₅, NHR¹ oder N(R¹)₂ steht,

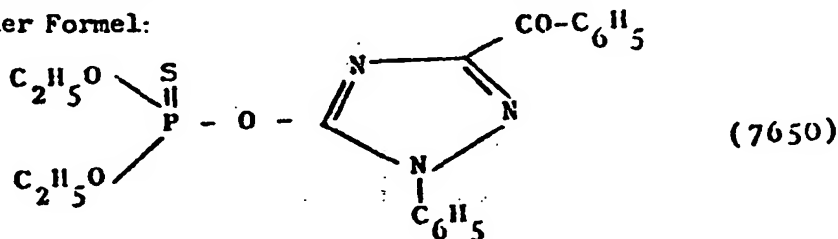
X für O oder S steht,

R³ = H, eine C₁₋₅ Alkylgruppe, C₆H₅, Benzyl, eine C₂₋₆ Alkenylgruppe oder eine C₂₋₆ Alkinylgruppe bedeutet,

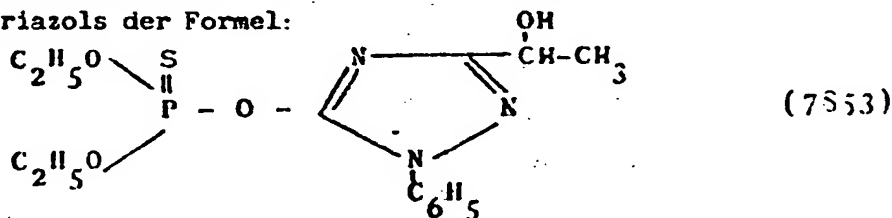
R⁴ für Vinyl, Halogenvinyl, Polyhalogenvinyl, eine durch Arylgruppen, C₁₋₄ Alkylgruppen, C₁₋₄ O-Alkylgruppe oder C₁₋₄ S-Alkylgruppen substituierte Vinylgruppe; Halogenalkyl, Acetyl, Cyclohexenyl, Benzoyl -CH-R⁵, (wobei R⁵ $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \end{smallmatrix}$ steht).

für OH, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{C}-\text{R}^1 \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{C}-\text{Vinyl} \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{C}-(\text{Poly})-\text{halogenvinyl} \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{C}-\text{Halogenalkyl} \end{smallmatrix}$, Cl, SR¹, OR¹, N(R¹)₂, NHR¹ steht), $\begin{smallmatrix} \text{R}^5 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{SR}^1 \end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix} \text{R}^5 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{SR}^1 \end{smallmatrix}$ steht.

2.- O,O-Diäthylthiophosphorester des (1-Phenyl-3-benzoyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

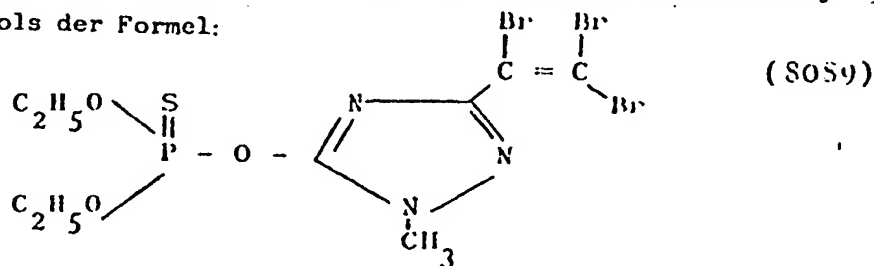


3.- O,O-Diäthylthiophosphorester des 1-Phenyl-3-(α-hydroxyäthyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

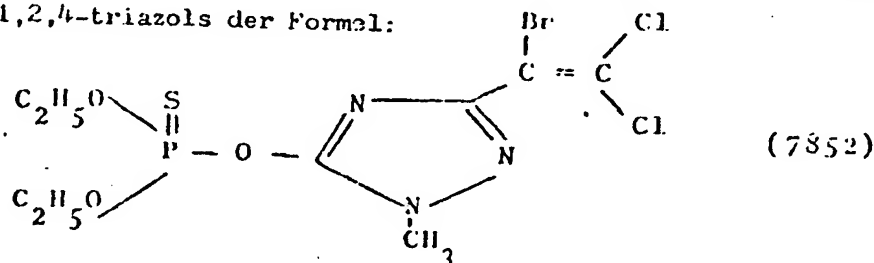


809820/0983

4.- O,O-Diäthylthiophosphorester des 1-Methyl-3-tribromvinyl-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

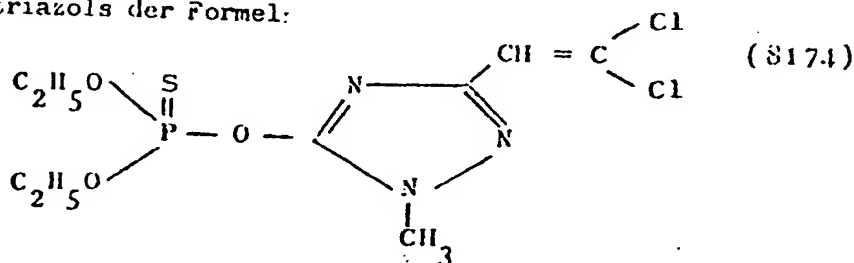


5.- O,O-Diäthylthiophosphorester des 1-Methyl-3-(α -Ircm- β,β -dichlorvinyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

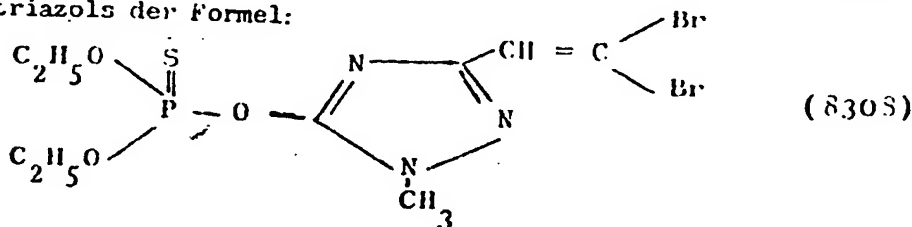


in Mischung mit den Ester von Anspruch 4 in einem Verhältnis von etwa 50:50 Gew.-%.

6.- O,O-Diäthylthiophosphorester des 1-Methyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

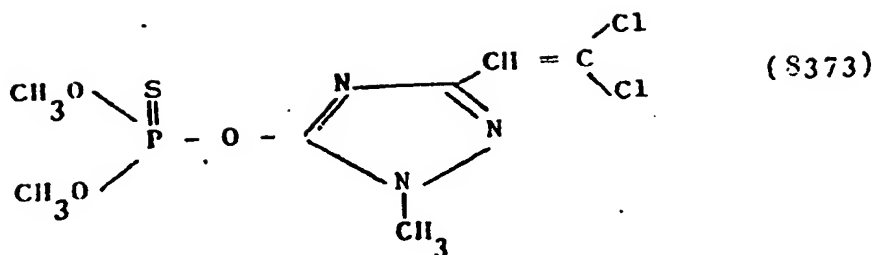


7.- O,O-Diäthylthiophosphoresters des 1-Methyl-3-(β,β -dibromvinyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

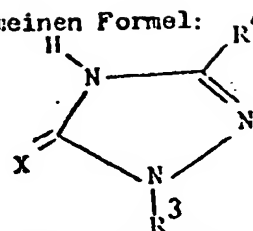


8.- O,O-Dimethylthiophosphorester des 1-Methyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazols der Formel:

809820/0983



9.- Derivate des 1,2,4-Triazols der allgemeinen Formel:



in welcher X, R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10.- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Chlor- α -R⁴-formyliden-phenylhydrazin mit Ammoniak zu α -Amino- α -R⁴-formylidenphenylhydrazin umsetzt, letzteres mit Phosgen oder Thiophosgen zu 1-Phenyl-3-R⁴-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) cyclisiert, das nach Behandlung mit Alkali und Reaktion mit einem geeigneten O,O-Dialkyl-(thio)-phosphorylchlorid die Verbindungen gemäß Anspruch 1 liefert, in welchen R³ für Phenyl steht.

11.- Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das 1-Phenyl-3-R⁴-1,2,4-triazol-5-on-(oder -thion)-zwischenprodukt 1-Phenyl-3-acetyl-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) ist.

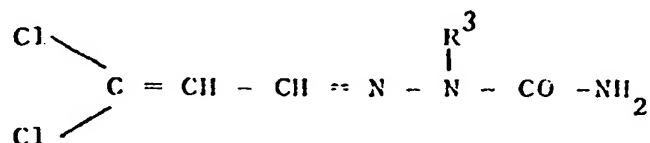
12.- Verfahren, in welchem 1-Phenyl-3-(α -chloräthyl)-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) zu 1-Phenyl-3-vinyl-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) dehydrochloriert wird.

13.- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, in welchen R⁴ eine andere Bedeutung als Phenyl oder Aryl hat und R³ für eine Alkylgruppe steht, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Aldehyd der allgemeinen Formel R⁴-CHO mit einem R³-Alkyl(thio)-semicarbazid umsetzt, das so erhaltene (Thio)-semicarbazon mit Brom in Eisessig zum 1-Alkyl-3-R⁴-1,2,4-triazol-5-

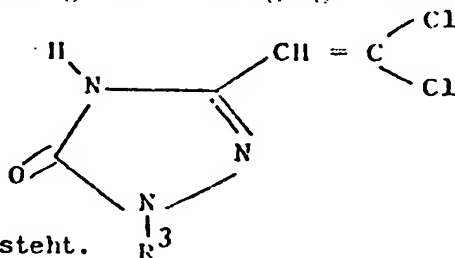
809820/0983

on (oder -thion) umgesetzt, das dann durch Behandlung mit Alkali und Umsetzung mit einem geeigneten O,O-Dialkyl(thio)-phosphorylchlorid eine Verbindung gemäß Anspruch 1 liefert.

14.- Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Semi-carbazon

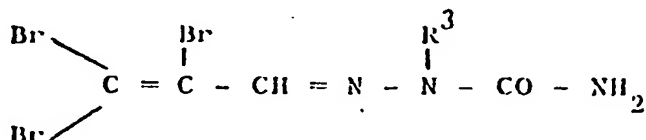


durch Behandlung mit Brom in Eisessig unter Bedingungen von mildem Rückfluß das Triazol

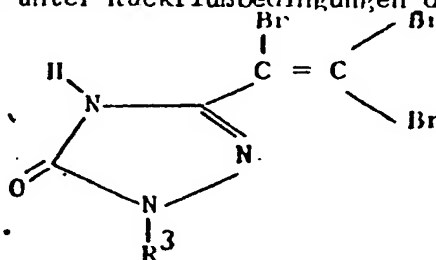


erhält, in welchem R³ für Alkyl steht.

15.- Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Semi-carbazon



durch Behandlung mit Brom in Eisessig unter Rückflußbedingungen das Triazol

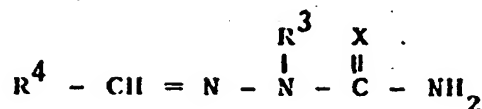


erhält, in welchem R³ für Alkyl steht.

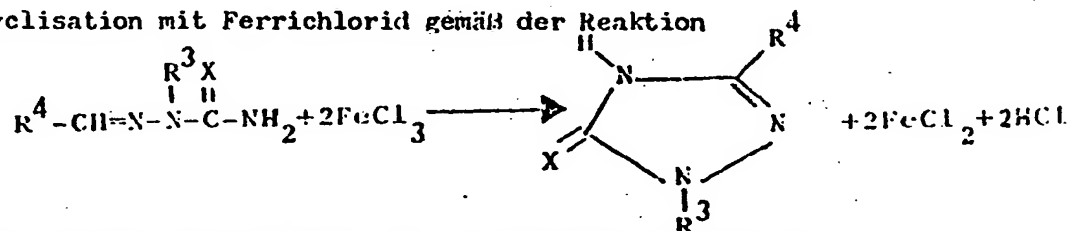
16.- Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man aus 1-Alkyl-3-(β,β-dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) durch Zugabe von Brom in Eisessig in der Kälte, und anschließendes Erhitzen zum Rückfluß eine Mischung aus 1-Alkyl-3-(-brom-β,β-dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) und 1-Alkyl-3-tribromvinyl-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) erhält.

809820/0983

17.- Verfahren zur Cyclisation von 2-Alkyl-thio-semicarbazonen der allgemeinen Formel:



in welcher X, R³ und R⁴ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in 1-R³-3-R⁴-1,2,4-triazol-5-one (oder -thione), dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclisation mit Ferrichlorid gemäß der Reaktion



in einem polaren Lösungsmittel bei Siedetemperatur erfolgt.

18.- Cyclisationsverfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als polares Lösungsmittel Essigsäure verwendet wird.

19.- Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 8.

20.- Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 0,005 % des Wirkstoffes enthält.

Der Patentanwalt:

H. H. H. H. H.

809820/0983

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GUDEL

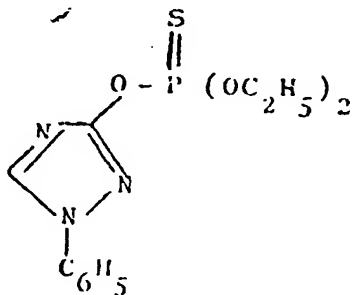
TELEFON: (089) 335024
335025

6

SIGGENSTRASSE 6
8000 MÜNCHEN 40SK/SK
K. 2342/K. 2384Montedison S.p.A.
Foro Buonaparte 31
Mailand / ItalienNeue 1,3,4-Triazole, ihre Herstellung
und Verwendung

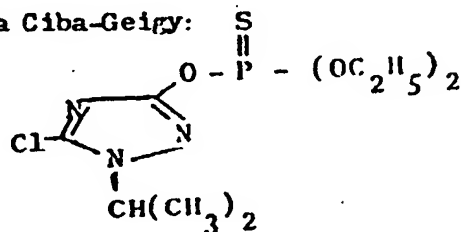
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue, in ihrem Säureteil Phosphor enthaltende Ester, die von 5-Hydroxy- (oder -Mercapto)-1,2,4-triazolen abgeleitet werden. Sie bezieht sich insbesondere auf Ester des 5-wertigen Phosphors, die von neuen, in 1- und 3-Stellung ihres Kernes substituierten 5-Hydroxy- (oder -Mercapto)-1,2,4-triazolen hergeleitet werden, sowie auf das Verfahren zu ihrer Herstellung und auf ihre Verwendung bei der Bekämpfung von Orthopteren, Blähtläusen, Dipteren, Coleopteren, Lepidopteren, Acarien und Nematoden.

Viele der Thiophosphate, die von einem in 1 und 3 Stellung des Ringes unterschiedlich substituierten 3-Hydroxy-1,2,4-triazol hergeleitet werden, haben insektizide Aktivität. Von diesen wurden insbesondere zwei Produkte großtechnisch zur Bekämpfung von Insekten verwendet, nämlich "Triazophos"

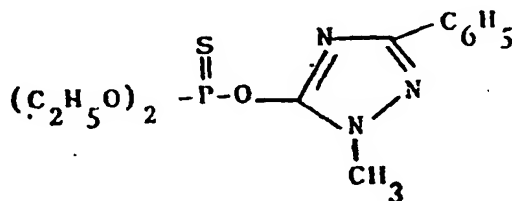


809820/0983

ein Kontakt- und Fraßinsektizid der Firma Hoechst gemäß der Südafrikanischen PS 6 803 471, und das Diäthyl-(1-isopropyl-5-chlor-1,2,4-triazol-3-yl)-phosphorothionat ("Miral"[®]) der Firma Ciba-Geigy:

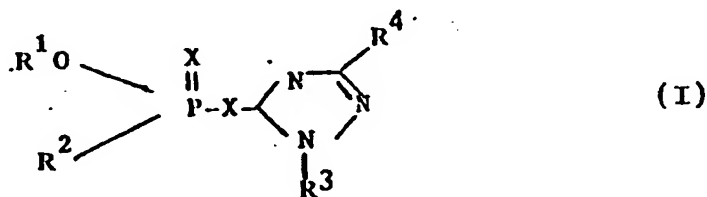


gemäß der DB PS 2 260 015, das im Boden gegen Insekten aktiv ist. Weniger Aufmerksamkeit richtete sich auf die Derivate des 5-Hydroxy-1,2,4-triazols, wie Diäthoxyphosphorothionat von 1-Methyl-3-phenyl-5-hydroxy-1,2,4-triazol der Formel:



gemäß der US PS 3 689 500.

Es wurde nun gefunden, daß Ester des 5-wertigen Phosphors mit der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R¹ für eine C₁₋₅ Alkylgruppe steht;

R² für OR¹, R¹, C₆H₅, NHR¹ oder N(R¹)₂ steht,

X für O oder S steht,

R₃ Wasserstoff, eine C₁₋₅ Alkylgruppe, C₆H₅, Benzyl, eine C₂₋₆ Alkenylgruppe oder eine C₂₋₆ Alkynylgruppe bedeutet,

R⁴ für Halogenvinyl, Polyhalogenvinyl, Vinyl bzw. Vinyl substituiert mit Aryl, C₁₋₄ Alkyl, OC₁₋₄ Alkyl oder SC₁₋₄ Alkyl;

Halogenalkyl, Acetyl, Cyclohexenyl, Benzoyl

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{R}^5 \end{array}$ wobei $\text{R}^5 = \text{OH}, \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^1, \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Vinyl}, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{poly})-$
halogenvinyl,

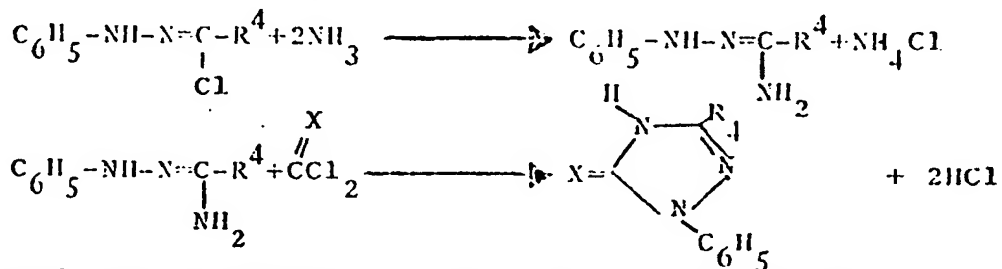
$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Halogenalkyl}, \text{Cl}, \text{S}-\text{R}^1, \text{O}-\text{R}^1, \text{N}(\text{R}^1)_2, \text{HER}^1, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{SR}^1,$

$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SR}^1 \end{array}$

durch ein breites Wirkungsspektrum eine insektizide Wirkung gegen Orthopteren, Blattläuse, Dipteren, Coleopteren, Lepidopteren sowie eine acarizide und nematocide Wirkung bei gleichzeitiger geringer Toxizität für Warmblütler haben. Bei manchen der aktivsten Verbindungen ist diese Toxizität weit geringer als im Fall von "Triazophos" oder analogen handelsüblichen Verbindungen.

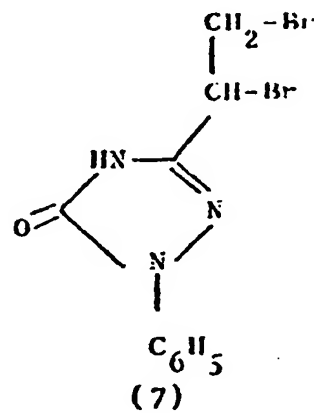
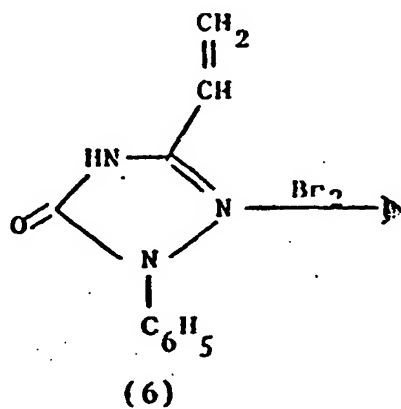
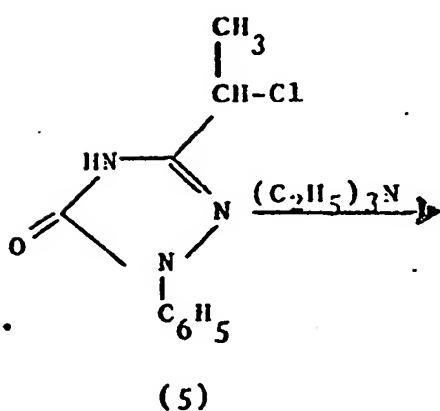
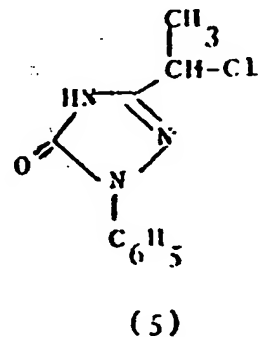
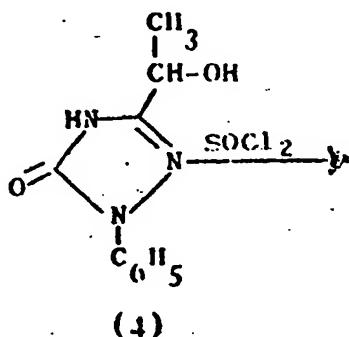
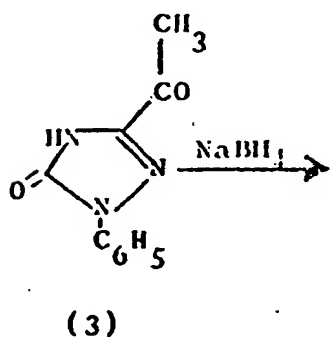
Die Derivate von 5-Hydroxy- (oder 5-Mercapto)-1,2,4-triazol, in welchen R³ für Phenyl steht, werden aus den α -chlor- α -substituierten Formylidenphenylhydrazinen der Ital. PS 998 314 durch Behandlung mit Ammoniak und anschließen-

des Kondensieren des Aminoderivates mit Phosgen oder Thiophosgen gemäß den folgenden Reaktionen hergestellt:

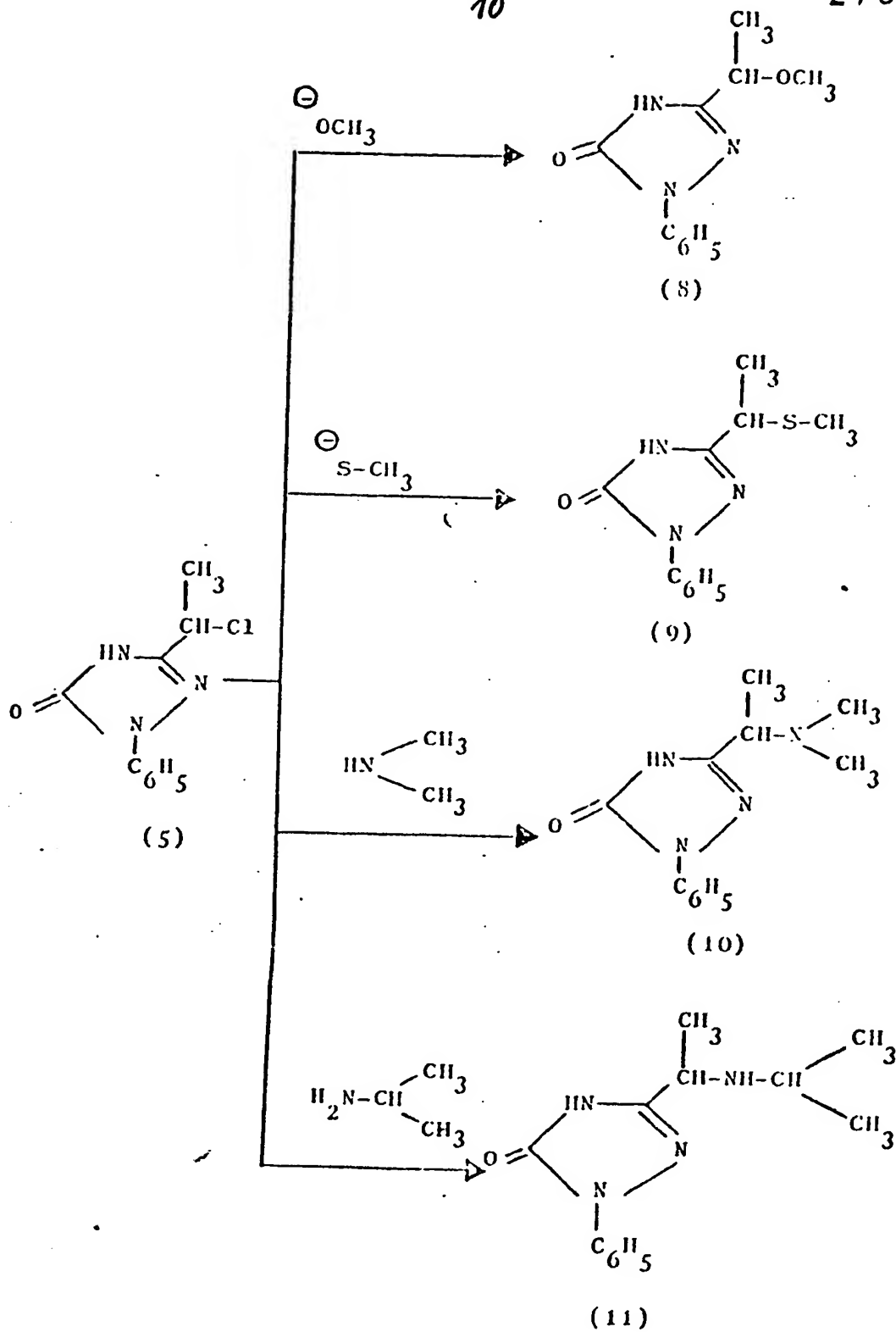


So erhält man das gewünschte Triazol, das in alkalischem Medium in das Salz umgewandelt wird.

Wenn R^4 eine funktionelle Gruppe enthält, kann man verschiedene bekannte organische Reaktionen zur Einführung anderer Gruppen in die Seitenkette des Triazolons (oder Thions) selbst anwenden (vgl. Beispiel 6); so kann man aus 1-Phenyl-3-acetyl-1,2,4-triazol-5-on durch Ausnutzung der typischen Eigenschaften der Acetylgruppe durch Reduktion der CO Gruppe den entsprechenden Alkohol herstellen, der durch Behandlung mit Thionylchlorid die Herstellung der folgenden Verbindungen erlaubt:

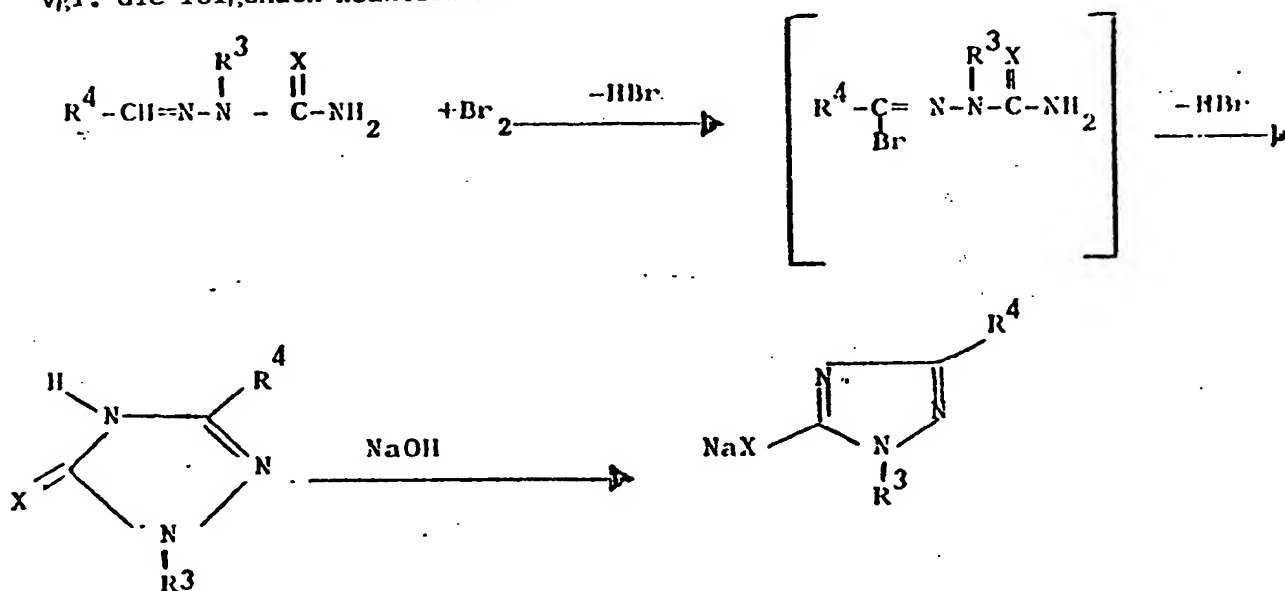


809820/0983



809820/0983

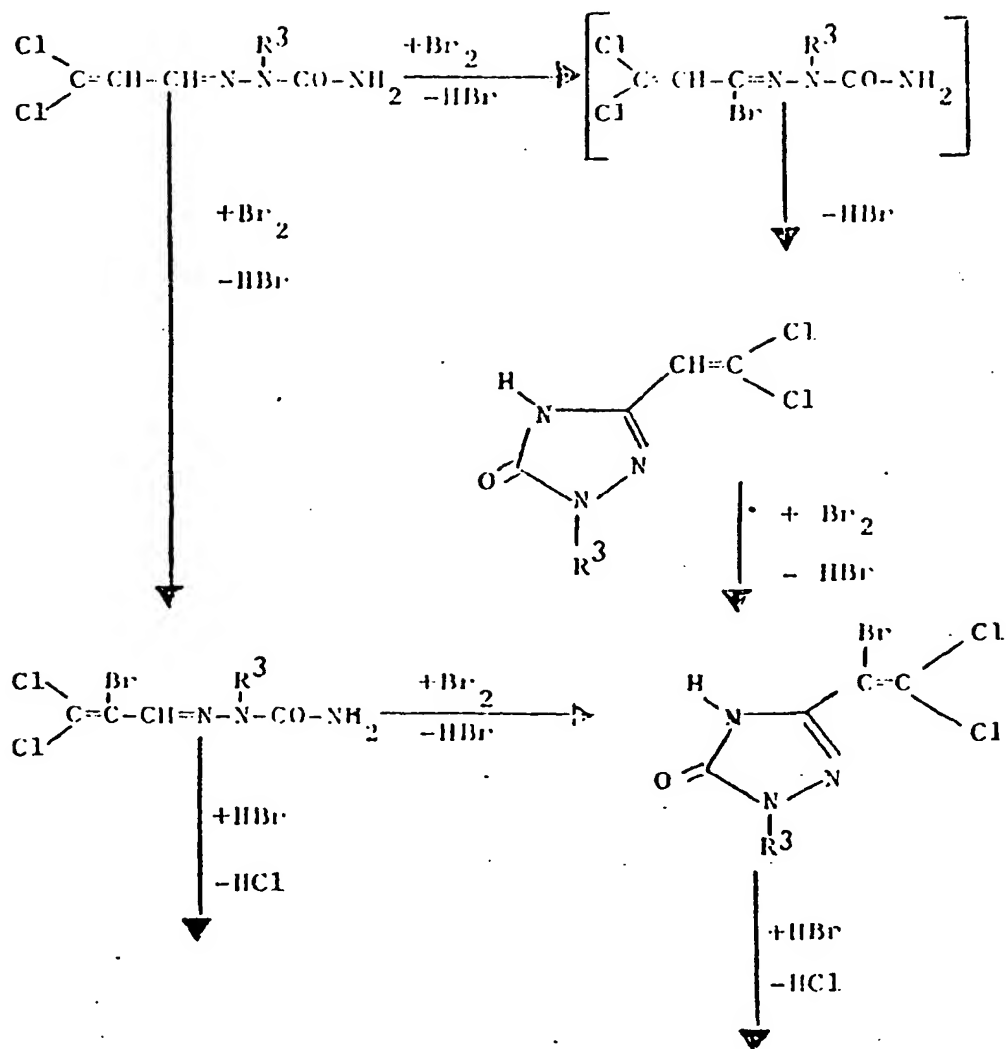
Die Triazole, in welchen R^3 für Alkyl steht, werden durch Kondensieren eines Aldehyds R^4 -CHO mit 2-Alkyl-(thio)-semicarbazid und anschließende Behandlung des (Thio)-Semicarbazons mit Brom in Eisessig zur Bildung des Triazols hergestellt, das seinerseits wie oben in alkalischem Medium behandelt wird; vgl. die folgenden Reaktionen:



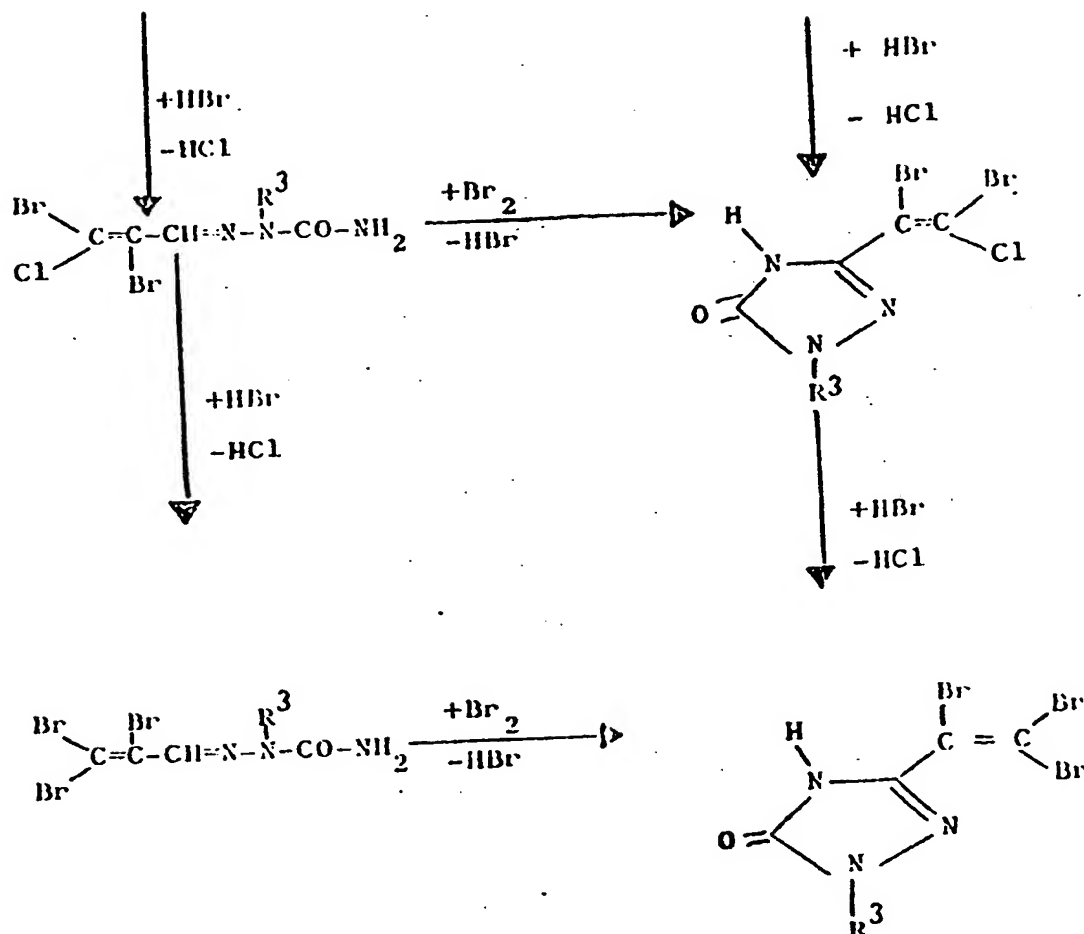
Der (vermutliche) Mechanismus der obigen Reaktionen wird in "Tetrahedron Letters" 28,(1971), Seite 2669 ff. für Fälle beschrieben, in welchen $R^4 =$ Aryl und $X=O$ ist.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn R^4 im Gegensatz dazu für eine Vinylgruppe steht, diese durch Brom angegriffen werden kann und zu einer Reihe von Additions- und Eliminierungsreaktionen führt. Wenn insbesondere der Ausgangsaldehyd in β -Stellung andere Halogenatome als Brom enthält, können diese durch eine mögliche Reihe von im folgenden veranschaulichten Stufen während der Cyclisationsreaktion durch Bromatome ersetzt werden:

809820/0983



809820/0983

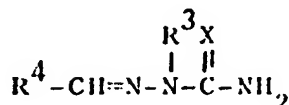
- 8 -
13

In Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen kann die Reaktion auf die vorherrschende Bildung eines einzigen, dieselbe (Halogen)Vinylgruppe des Ausgangsaldehyds enthaltenden Cyclisationsproduktes oder zur Bildung von Produkten oder Produktmischungen gerichtet werden, die, wie in Beispiel 8 und 9 gezeigt, Bromatome in den Vinylstellungen des abgeleiteten Triazols enthalten.

Die Vinylgruppe in 3-Stellung eines 1-Phenyl-1,2,4-triazol-(5)-ons (oder -thions) kann eingeführt werden, indem man von 1-Phenyl-3-acetyl-1,2,4-triazol-5-on (oder -thion) gemäß der oben für die Acetylgruppe beschriebenen Reaktionsfolge ausgeht.

809820/0983

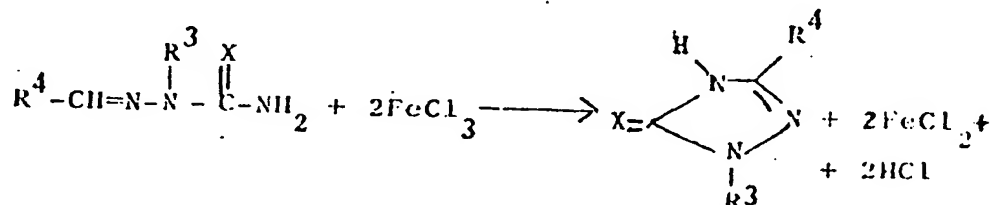
Weiter wurde gefunden, daß die Cyclisation der Seimicarbazone der allgemeinen Formel:



in welcher

R^3 für H, eine C_{1-5} Alkylgruppe, C_6H_5 , Benzyl, Alkenyl oder Alkynyl steht, R^4 Halogenvinyl, Polyhalogenvinyl, Vinyl, eine mit einer Aryl-, Alkyl-, O-Alkyl- oder S-Alkyl- substituierte Vinylgruppe; Halogenalkyl, Cyclohexenyl, Acetyl oder $\overset{CH_3}{\underset{-CHR^5}{C}}$ (wobei R^5 für OH, $\overset{O}{\underset{||}{C}}$ -Alkyl, $\overset{O}{\underset{||}{C}}$ -Vinyl, $\overset{O}{\underset{||}{C}}$ -(Poly)-halogenvinyl, $\overset{O}{\underset{||}{C}}$ -Halogenalkyl, Cl, S-Alkyl, O-Alkyl, NH-Alkyl, $N(Alkyl)_2$ steht), $\overset{O}{\underset{||}{C}}-CH_2-S-Alkyl$ oder $\overset{R^5}{\underset{||}{C}}-CH_2-S-Alkyl$ bedeutet; und X für O oder S steht,

in Anwesenheit von Ferrichlorid gemäß der folgenden Reaktion durchgeführt werden kann:



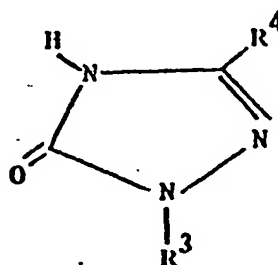
Durch die obige Cyclisation erhält man direkt das Triazolone (oder Thion) in hochgradig reinem Zustand, selbst wenn die Gruppe R^4 olefinische Doppelbindungen enthält, die durch Brom angegriffen werden können; dadurch erweist sich diese Cyclisation den anderen, oben beschriebenen Verfahren als überlegen.

Die Reaktion erfolgt in einem polaren Lösungsmittel, vorzugsweise Essigsäure, bei Siedetemperatur.

Die Eigenschaften der nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellten 1,2,4-Triazolone werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte
1,2,4-Triazol-5-one der allgemeinen Formel.



Be- zeichnung M	R ³	R ⁴	F. (°C) (*)	Elementaranalyse			
				C		N	
				ber.	gef.	ber.	gef.
7476	C ₆ H ₅	COCH ₃	174-6			20,68	20,57
7478	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	220-1			15,84	16,03
8262	C ₆ H ₅	CH-CH ₃ OH	149-50			20,47	20,68
8085	C ₆ H ₅	CH-CH ₃ Cl	159-60			18,78	18,77
8263	C ₆ H ₅	CH=CH ₂	200			22,44	22,35
8264	C ₆ H ₅	CH-CH ₂ Br Br	177-8			12,11	11,47
8265	C ₆ H ₅	CH-CH ₃ OCH ₃	140-1			19,16	19,10
8266	C ₆ H ₅	CH-CH ₃ SCH ₃	130-2			17,70	17,23
8268	C ₆ H ₅	CH-CH ₃ N(CH ₃) ₃ 2.HCl	—			20,85	20,56
8267	C ₆ H ₅	CH-CH ₃ NH-CH(CH ₃) ₂	140-2			22,75	22,57

+ = die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert

809820/0983

8269	C_6H_5	$CO-CH_2-S-CH_3$	189-90			16,85	16,76
8254	C_6H_5	$CH-CH_2-S-CH_3$ CH_3	102-4			16,72	16,39
8256	C_6H_5	$CH-CH_2-S-CH_3$ Cl	145-6			15,58	15,35
8255	C_6H_5	$COOC_2H_5$	195-6			18,02	17,76
8258	C_6H_5	CH_2OH	178-80			21,43	22,20
8259	C_6H_5	CH_2Cl	154-6			20,04	19,90
8260	C_6H_5	CH_2-OCH_3	126-8			20,47	20,15
8270	C_6H_5	CHO	164-6			22,21	21,57
8309	CH_3	$C \begin{matrix} \diagup Br \\ =C \\ \diagdown Br \end{matrix}$	151-3			13,71 +++	13,74
	CH_3	$C \begin{matrix} \diagup Cl \\ =C \\ \diagdown Cl \end{matrix}$					
8088	CH_3	$C \begin{matrix} \diagup Br \\ =C \\ \diagdown Br \end{matrix}$	181-4			11,61	12,13
8310	CH_3	$CH=C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$	215-6			21,65	21,66
8307	CH_3	$CH=C \begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown Br \end{matrix}$	211-4			14,85	13,99
	CH_3	$CH=CH_2$	161-2	47,99	47,92	33,58	33,35
	CH_3	$CH=CH-CH_3$	167-8	51,79	50,91	30,19	30,01
	CH_3	$CH=C(CH_3)_2$	144-6	54,88	56,27	27,40	28,54
	CH_3	$C(CH_3)=CH_2$	168-9	51,79	50,85	30,19	29,33
	CH_3	$C(CH_3)=CCl_2$	197-8	34,64	34,87	20,20	20,12
	CH_3	$C(Cl)=CCl_2$	201-2	26,29	26,64	18,40	18,42
	CH_3	$CH=C(OCH_3)Cl$	195-9	38,00	37,62	22,16	22,15
	CH_3	$C(Br)=CH-CH_3$	188-9	33,05	33,96	19,27	19,38
	CH_3	$C(Cl)=CH-CH_3$	191-2	41,51	40,89	24,20	23,49
	CH_3	$C(C_2H_5)=CH$ C_3H_7	146-7	61,51	61,69	21,52	21,74

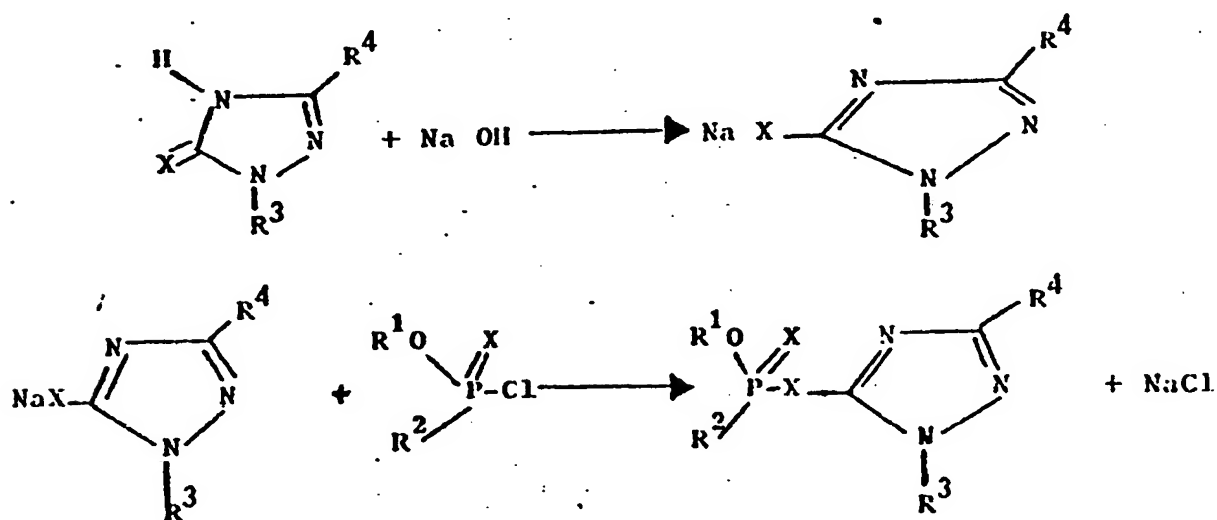
+++ = Mischung aus 44% und 56%

809820/0983

17
- 12 -

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}=\text{CCl}_2$	164-5	37,86	38,70	18,92	19,30
$(\text{CH})_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}=\text{CCl}_2$	107-3	40,70	40,73	17,90	17,90
$(\text{CH})_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}=\text{CH-CH}_3$	90-1	59,64	58,82	23,18	23,04
$\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}=\text{CCl}_2$	172-3	40,69	41,69	17,79	18,25

Die 1,2,4-Triazol-(5)-one (oder -thione) werden in Anwesenheit einer Base in ihre Alkalisalze umgewandelt, die durch Reaktion mit einem geeigneten (Thio)-phosphorylchlorid die Triazol-(thio)-phosphate der allgemeinen Formel (I) liefern:



(I)

Nach diesem Verfahren wurden die in Tabelle 2 aufgeführten O,O-Dialkyl-O-(1-R³-3-R⁴-1,2,4-triazol-5-yl)-thiophosphate hergestellt.

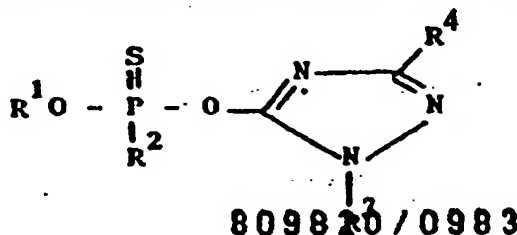


Tabelle 2

Elementaranalyse

Bez. M	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C				H				N				S			
					ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
7490	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CO-C ₆ H ₆ ⁵	54,6	53,6	4,8	4,6	10	7,9	7,59	8,00								
7650	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CO-CH ₃							9,0	9,1								
7852	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	CH ₃	C(Br)-CBr ₂																
7853	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	CH ₃	C(Br)-CCl ₂	23,3	24,6	2,8	2,9	3	9,1	6,9	6,9								
8084	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CH-CH ₃ OH	47,1	47,1	5,6	5,8	11,7	10,2	9,9	9,4								
8086	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CH-CH ₃ OCOCH ₃	48,1	49,1	5,5	5,5	10,5	10,9	8	7,7								
8089	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CH-CH ₃ O-CO-CH=CCl ₂	42,5	39,8	4,1	3,9	9,7	7,1	6,6	5,6								
9167	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	C(Br)-CBr ₂	21,1	21,5	2,6	2,5	3,2	3,1	6,2	5,5								
8169	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CH-CH ₃ OCH ₃	48,5	48,2	6,0	5,9	11,3	11,4	9,6	2,3								
8170	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CO-CH ₂ SC ₂ H ₅	44,9	45,2	5,0	5,1	10,5	10,5	16,0	15,0								
8171	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CH-CH ₃ S-CH ₃	46,5	45,8	5,7	5,7	10,8	10,6	16,6	15,5								
8173	C ₂ H ₂ ⁵	OC ₂ H ₂ ⁵	C ₆ H ₆ ⁵	CH-CH ₃ N(CH ₃) ₂	49,9	48,9	6,6	7,0	12,6	12,4	9,3	7,3								
				CH-CH ₂ -SCH ₃ OH	44,6	43,1	5,5	5,5	10,4	10,4	15,9	14,0								

809820/0983

Tabelle 2 Fortsetzung

8174	$C_{11}H_{25}$	OC_2H_5	CH_3	$CH=CCl_2$	31,2	29,1	4,1	3,8	12,1	11,0	9,2	7,6
8237	C_4H_9	OC_2H_5	C_6H_5	$COOC_2H_5$	46,9	47,3	5,2	5,3	10,9	11,0	9,3	7,9
8261	C_4H_9	OC_2H_5	C_6H_5	$CH=CH_2$	49,5	48,5	5,3	5,4	12,4	12,8	9,4	8,4
8308	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$CH=CH_2$	24,8	25,5	3,2	3,2	9,7	10,2	7,4	7,0
8550	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$C(CH_3)=CCl_2$	33,34	33,34			11,66	11,55	9,99	8,33
8559	C_4H_9	C_2H_5	CH_3	$CH=CCl_2$	32,74	33,59			12,73	12,83	9,71	8,91
8560	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$C(CH_3)=CCl_2$	28,4	29,62			11,05	11,05	8,42	7,71
8448	$n-C_4H_9$	$O-n-C_4H_9$	CH_3	$CH=CCl_2$	35,30	31,85					8,57	9,03
8593	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$C(CH_3)=CH_2$	41,23	42,34			14,93	14,67	11,01	10,14
8592	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$CH=C(OCH_3)Cl$	35,12	35,12			12,30	12,32	9,39	9,02
8476	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$CH=CH_2$	39,98	36,45			15,15	14,46	11,57	10,47
8449	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$CH=CH_2$	41,23	40,56			14,42	15,20	11	9,29
8332	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$CH=CH-C_6H_5$	50,98	52,36			11,83	11,70	9,07	8,02
8483	C_4H_9	OC_2H_5	CH_3	$CH=C(CH_3)_2$	43,27	42,36			13,70	13,52	10,50	10,12
5349 /10	C_4H_9	OC_2H_5	C_2H_5	$CH=CCl_2$					11,60	11,3	9,9	7,5

809820/0983

- 20 -

Tabelle 2. Fortsetzung

8499	CH ₃	OCCH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH-CCl ₂				9,26	8,53
8450	CH ₂	OCCH ₂	CH(CH ₂) ₂	CH-CCl ₂				9,13	8,23
8500	n-C ₃ H ₇	O-n-C ₃ H ₇	CH(CH ₃) ₂	CH-CCl ₂				7,97	7,70
8477	CH ₃	OCCH ₃	(CH ₃)-CH ₂	CH-CCl ₂		33,32	11,57	9,20	8,23
8474	CH ₂	OCCH ₂	(CH ₂)-CH ₂	CH-CCl ₂		37,12	10,82	9,25	7,53
8475	n-C ₃ H ₇	O-n-C ₃ H ₇	(CH ₃)-CH ₂	CH-CCl ₂		40,28	10,09	7,70	7,32
8497	CH ₂	OCCH ₂	(CH ₂)-CH ₂	CH-CH-CH ₃		45,91	12,50	9,62	8,23
8498	CH ₂	OCCH ₂	CH-CH(CH ₃) ₂	CH-CCl ₂		37,12	10,82	9,26	8,23
8591	CH ₂	OCCH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅		48,47	12,03	9,23	8,80
8549	CH ₂	OCCH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅		32,12	11,35	5,66	5,30
8632	CH ₂	OCCH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅		32,12	11,35	5,66	5,30

+++ = Mischung aus 44 % und 56 % (vgl. Beispiel 8)

809820/0983

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen einen breiten Wirkungsbereich gegenüber zahlreichen Arten parasitischer Arthropoden, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, weshalb sie praktische Vorteile gegenüber dem größten Teil bekannter Insektizide bieten. Außerdem sind sie trotz ihrer Aktivität gegen Arthropoden nur ganz wenig toxisch gegenüber Warmblütlern. Bei Albinoratten liegt die oral verabreichte LD für Verbindung M 8174 über 1200 mg/kg. Die völlige Harmlosigkeit für Ratten der repräsentativen Verbindung M 7852 in einer Dosis von 800 mg/kg wurde in Tabelle 3 mit den DL_{50} Werten von zwei handelsüblichen Triazolylphosphor-insektiziden verglichen.

Zum genaueren Vergleich der insektiziden Aktivität der neuen Verbindungen wurde die ebenfalls mit geringer Toxizität gegenüber Tieren ausgezeichnete Verbindung der US PS 3 689 500 hergestellt. Von dieser Verbindung (M 8172) wurde die Wirkung auf verschiedene Arthropoden bei sich verringernden Dosen zusammen mit einer repräsentativen erfindungsgemäßen Verbindung (M 8174) bestimmt. Die Ergebnisse von Tabelle 4 zeigen die bessere Aktivität von Verbindung M 8174 auf repräsentative Arten von Insekten, wie Orthopteren, Lepidopteren, Coleopteren, Dipteren, sowie gegen Nematoden und Acariden.

Aus Tabelle 4 und 5 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen wirksame Insektizide gegen Orthopteren, Blattläuse, Dipteren, Coleopteren, Lepidopteren sowie gegen Acariden und Nematoden sind. Sie sind gegen Warmblütler wesentlich weniger toxisch als z.B. "Triazophos" und "Miral" (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3

Prozentuale Sterblichkeit bei Ratten (orale Verabreichung) bei den angegebenen Dosen

Verb.	Dosis, mg/kg	% Sterblichkeit
M 7852 (Mischung v. Tabelle 2)	800	0
Triazophos	82	50
Miral	60	50

809820/0983

Tabelle 4

Prozentuale Aktivität gegen verschiedene Parasiten
bei den angegebenen Dosen

Test	Blatta	Speoptera	Leptinotarsa	Culex	Metopogyna	Tetranychus	Hylemyia
Dosis	0,1 g/m ²	0,1% 0,05%	0,1% 0,05%	0,2 ppm 0,02 ppm	20 ppm	0,01% 0,005%	10 ppm 2 ppm
Verb.							
M 8174	100	100	90	100	100	100	100
M 8172 ⁺	100	100	92	100	40	95	99

22

2750813

- W -

⁺ = 0,0-Diäthyl-O-[1-methyl-3-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)]-thiophosphat (Sezugsverbindung der
US PS 3 689 500

809820/0983

Tabelle 5
 Aktivität einiger Verbindungen von T. 2 gegen versch. Parasitenarten b.d.anggeb.Dosen

Verb. N	Test: Dose	Blatts O.		Pieris B.		Spodoptera L.		Leptinotarsa D.		Tetramesa U. (erwachs.)	
		1 g/m ²	0,01 g/m ²	1%	0,01%	1%	0,05%	1%	0,05%	1%	0,01%
7650				+		+		+		+	
7653		+		+		+		+		+	
8096				+		+		+		+	
8167				+		+		+		+	
8170				+		+		+		+	
8163				+		+		+		+	
8173		+		+		+		+		+	
7552		+		+		+		+		+	
8059		+		+		+		+		+	
8174		+		+		+		+		+	
8176				+		+		+		+	
8119				+		+		+		+	
8193				+		+		+		+	
5312/40				+		+		+		+	
8193				+		+		+		+	
8150				+		+		+		+	
8178				+		+		+		+	
8137				+		+		+		+	
8174				+		+		+		+	
8172*				+		+		+		+	

++ = 100 % Mortalität
 + = 70-99 % Mortalität
 * = 10-69 % Mortalität
 - = 0-9 % Mortalität
 * = vgl. Tabelle 4

809820/0983

24
- 19 -

Tabelle 5 Fortsetzung

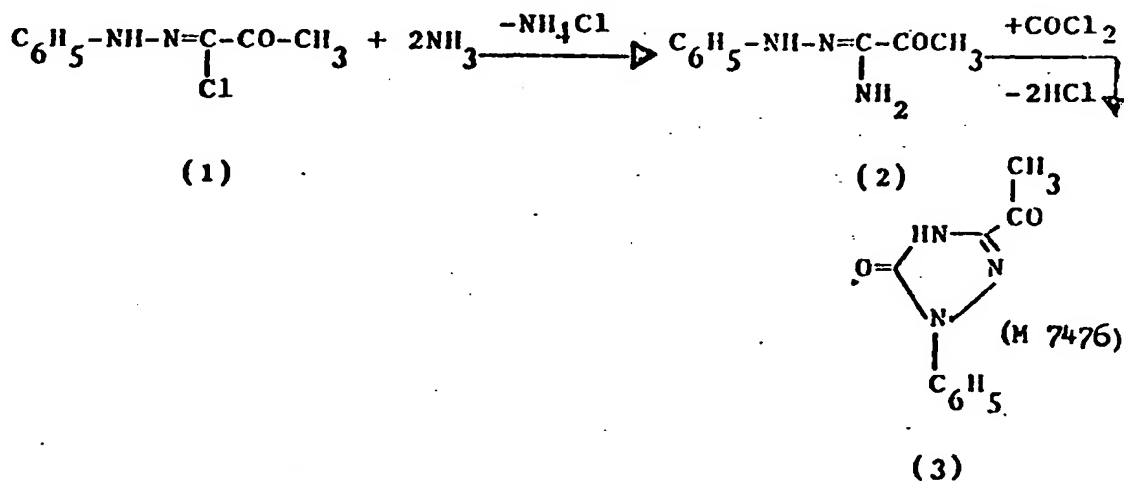
Verb. N.	Culex P. (Larven)		Culex P. (erwachs.)		Tetranychus) u. (Eier)		Macrosl- phus E.		Metoidogling I.		Hylenzia B.		Locusta M.	
	2 ppm	0.02 ppm	0.2 g/m ²	1%	0.1%	100 ppm	50 ppm	0.2%						
7050	+				+									
7053	+				+									
8030	+				+									
8167	+				+									
8170	+				+									
8169	+				+									
8173	+				+									
7852	+				+									
8031	+				+									
8174	+				+									
8176		+			+									
8149		+			+									
8183		+			+									
5349/40		+			+									
8139		+			+									
8150		+			+									
8138		+			+									
8137		+			+									
8174		+			+									
8172		+			+									

809820/0983

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Herstellung von 1-Phenyl-3-acetyl-1,2,4-triazol-(5)-on



80 ccm (1,32 Mol) einer wässrigen 32-gew.-%igen NH_3 Lösung wurden mit 500 ccm Äthanol gemischt und dazu 60 g (0,305 Mol) α -Chlor- α -acetylformylidenphenylhydrazin (1) in kleinen Anteilen zugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das unlösliche α -Amino- α -acetylformylidenphenylhydrazin (2) (48 g) wurde abfiltriert und mit 200 ccm Wasser gewaschen. Man erhielt einen gelben Feststoff mit einem F. von 182-184°C.

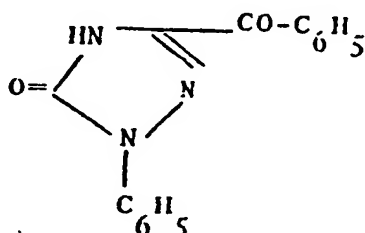
42,5 g (0,24 Mol) α -Amino- α -acetylformylidenphenylhydrazin wurden in 300 ccm Benzol suspendiert und dazu 57 ccm (0,72 Mol) Pyridin und dann tropfenweise 40 ccm einer 10-vol.-%igen benzolischen COCl_2 Lösung (0,36 Mol) zugefügt, wobei die Temperatur auf 15-20°C. gehalten wurde.

Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, dann wurden 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. HCl zugefügt. Nach 2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das unlösliche Material auf einem porösen Diaphragma filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhielt 25 g 1-Phenyl-3-acetyl-1,2,4-triazol-(5)-on (3) mit einem F. von 174-176°C.

809820/0983

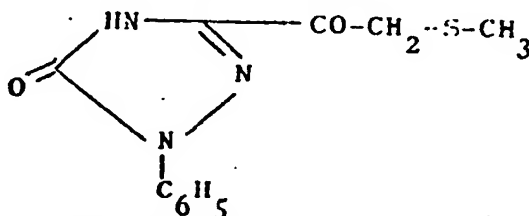
Beispiel 2 bis 4

Gemäß Beispiel 1 erhielt man aus α -Chlor- α -benzoylformylidenphenylhydrazin das 1-Phenyl-3-benzyl-1,2,4-triazol-(5)-on:



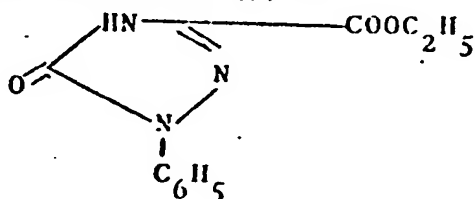
(M 747S)

aus α -Chlor- α -methylthioacetylformylidenphenylhydrazin das 1-Phenyl-3-(methylthioacetyl)-1,2,4-triazol-(5)-on:



(M S269)

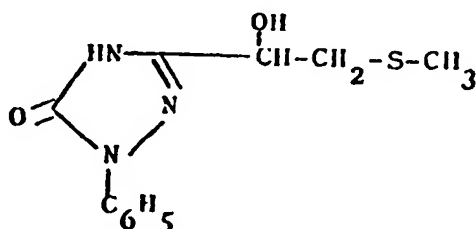
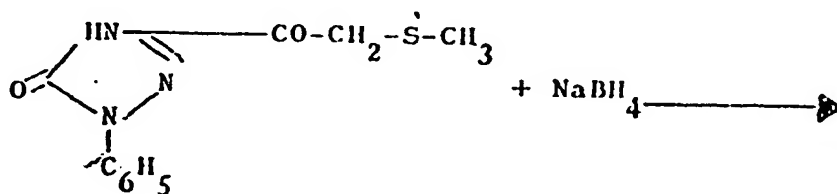
und aus α -Chlor- α -carboäthoxyformylidenphenylhydrazin das 1-Phenyl-3-(carbooxyäthyl)-1,2,4-triazol-(5)-on:



(M S255)

Beispiel 5

Reaktion



(M S173)

809820/0983

27
- 22 -

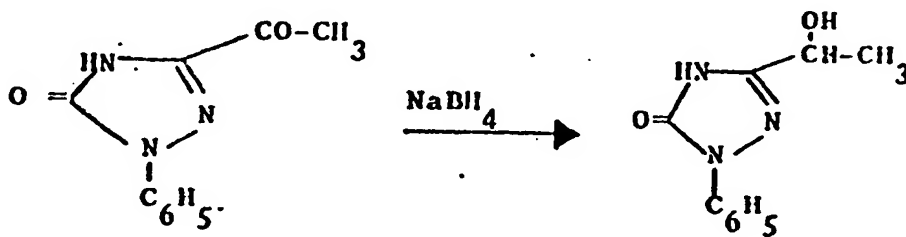
2,3 g 1-Phenyl-3-methylthioacetyl-1,2,4-triazol-(5)-on, in 40 ccm Methanol suspendiert, wurden tropfenweise mit einer Lösung aus 0,3 g NaBH_4 in 5 ccm Wasser behandelt. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde gerührt, dann wurden 0,5 ccm konz. HCl zugefügt und das Lösungsmittel entfernt.

Der Rückstand wurde mit 20 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. HCl gesammelt und die wässrige Lösung 3 Mal mit je 30 ccm Äthylacetat extrahiert und die organische Phase mit wasserfreier Na_2SO_4 entwässert.

Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, und der aus 10 ccm Benzol umkristallisierte feste Rückstand lieferte 1 g 1-Phenyl-3-(1-hydroxy-2-methylmercapto)-äthyl-1,2,4-triazol-(5)-on (elfenfeinfarbener Feststoff mit einem F. von $102-104^\circ\text{C}$.) (M 8173).

Beispiel 6

Gemäß Beispiel 5 erhielt man aus 70 g 1-Phenyl-3-acetyl-1,2,4-triazol-(5)-on 56 g 1-Phenyl-3-(1-hydroxyäthyl)-1,2,4-triazol-(5)-on mit einem F. von $149-150^\circ\text{C}$. (M 8262).



Beispiel 7

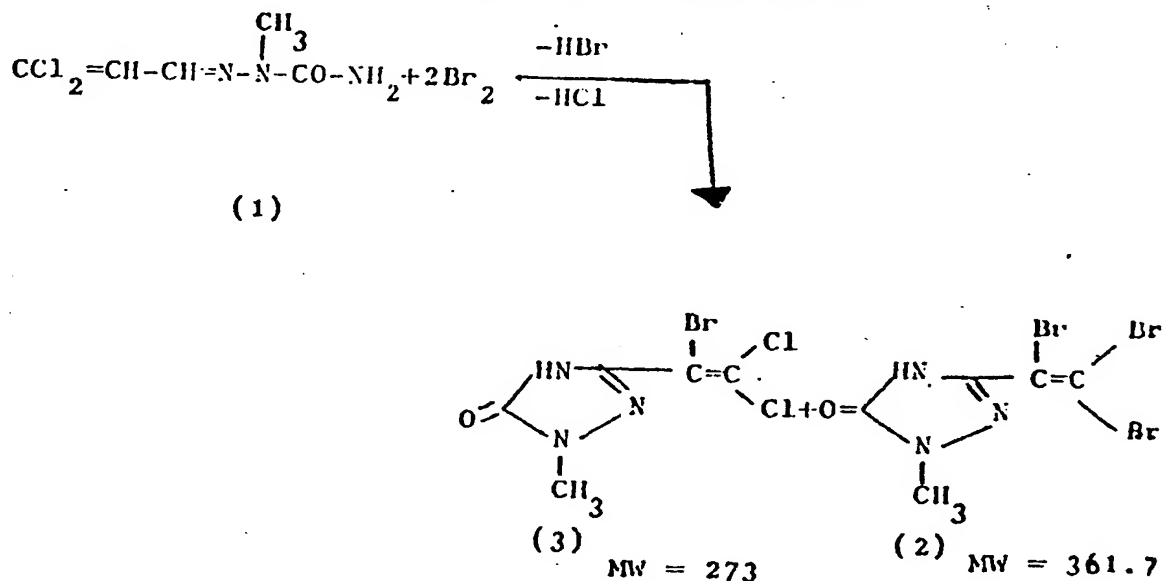
Zu 16 g des in Beispiel 6 erhaltenen, in 350 ccm CHCl_3 gelösten Produktes wurden unter Rühren 7,6 ccm SOCl_2 eingetropft. Die Lösung wurde 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, dann in 150 ccm Wasser gegossen, die Chloroformphase wurde abgetrennt und entwässert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 17 g 1-Phenyl-3-(1-chloräthyl)-1,2,4-triazol-(5)-on mit einem F. von $159-160^\circ\text{C}$. (M 8085).

809820/0983

5,5 g des so erhaltenen, in 150 ccm Benzol gelösten Produktes wurden durch milden Erhitzen zum Rückfluß in Anwesenheit von 7,5 g Triäthylamin dehydrochloriert. Nach beendeter Reaktion wurden zur Reaktionsmischung 40 ccm Wasser und 10 ccm konz. HCl zugefügt. Die Benzolphase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum bis zu 50 ccm entfernt. Nach leichtem Abkühlen erhielt man 2 g 1-Phenyl-3-vinyl-1,2,4-triazol-(5)-on mit einem F. von 200°C . (M 8263).

Beispiel 8

Herstellung von 1-Methyl-3-tribromvinyl-1,2,4-triazol-(5)-on und 1-Methyl-3-(α -brom- β , β -dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-(5)-on



3 g (0,0153 Mol) 1-(β , β -Dichloracryliden)-2-methylsemicarbazid (1) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst; dann wurden langsam 1,6 ccm Brom (0,031 Mol) zu dieser Lösung zugefügt. Die Mischung wurde 30 Minuten (unter leichtem Rückfluß) erhitzt, dann abgekühlt, und es wurden 150 ccm Wasser zugefügt. Nach 2-maligem Extrahieren mit je 50 ccm Äthylacetat wurde die Äthylacetatlösung mit 50 ccm Wasser und 3 Mal mit je 40 ccm einer gesättigten NaHCO_3 Lösung gewaschen. Nach Entwässern mit wasserfreiem Na_2SO_4 wurde filtriert und das Lösungsmittel abgedampft.

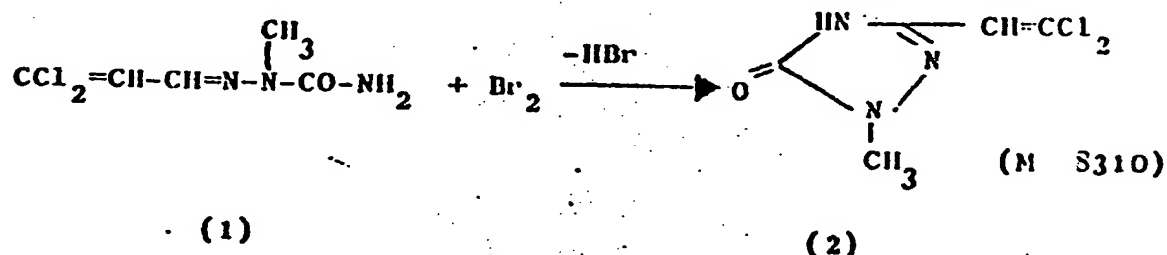
809820/0983

Der Rückstand wurde mit 50 ccm 10-%igem wässrigem NaOH bedeckt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Dann wurde die Mischung abgekühlt und filtriert, das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert und der abgetrennte gelbliche Feststoff 2 Mal mit je 50 ccm Äthylacetat extrahiert.

Die organische Lösung wurde mit 50 ccm Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt 1,9 g eines gelblichen Feststoffes, der nach Umkristallisieren aus 30 ccm Benzol 1 g eines fast weißen kristallinen Feststoffes mit einem F. von $161-163^\circ\text{C}$. ergab; er bestand aus einer Mischung der Verbindungen (2) und (3), wobei im Massenspektrum 2 molekulare Spitzen von fast gleicher Intensität anwesend waren $[(2):M^+ = 361,7; (3):m^+ = 373]$. Gemäß Elementaranalyse bestand die Mischung aus 56 % Verbindung (3) und 44 % Verbindung (2).

Beispiel 9

Herstellung von 1-Methyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-(5)-on



9,7 g (0,0494 Mol) 1-(β,β -Dichloracryliden)-2-methylsemicarbazid (1) wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mild zum Rückfluß erhitzt, wobei 2,8 ccm (0,054 Mol) Brom sehr langsam eingetropft wurden. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung spontan abkühlen gelassen.

Die Essigsäurelösung wurde langsam zu einer Suspension aus 120 g NaHCO_3 in 300 ccm Wasser eingetropft. Nach Aufhören des Sprudelns wurden 250 ccm Äthylacetat zugefügt und die Masse gerührt.

Die organische Phase wurde abgetrennt, mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert und das Lösungsmittel abgedampft. Nach Verminderung des Volumens auf 40 ccm

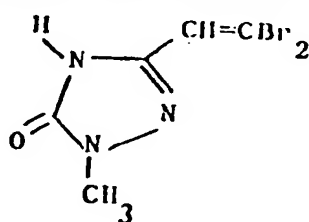
809820/0983

wurde das Eindampfen unterbrochen und die Lösung auf etwa 0°C. abgekühlt. Der gelbliche Niederschlag wurde auf einem porösen Diaphragma filtriert. Man erhielt nach Umkristallisation aus Äthylacetat 2 g 1-Methyl-3-(β,β-dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-(5)-on (2) mit einem F. von 215-216°C.

Beispiel 10 und 11

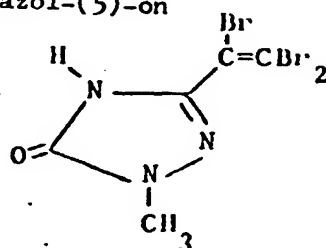
Ausgehend von dem geeigneten 1-(Polyhalogenacryliden)-2-methylsemicarbazid erhielt man gemäß Beispiel 9 die folgenden 1,2,4-Triazol-(5)-one:

1-Methyl-3-(β,β-dibromvinyl)-1,2,4-triazol-(5)-on



(M 8307)

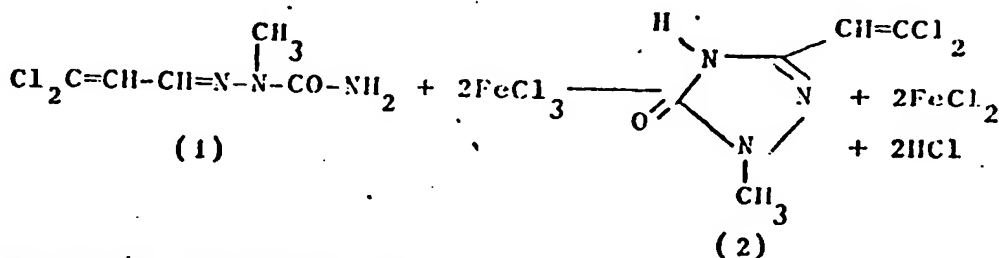
1-Methyl-3-(tribromvinyl)-1,2,4-triazol-(5)-on



(M 8088)

Beispiel 12

Herstellung von 1-Methyl-3-(β,β-dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-(5)-on unter Verwendung von Ferrichlorid



Eine Lösung aus 49 g (0,18 Mol) hexahydratisiertem Ferrichlorid (FeCl₃·6H₂O) in 100 ccm Wasser wurde zu einer Lösung aus 17,5 g (0,089 Mol) 1-(β,β-Dichloracryliden)-2-methylsemicarbazid (1) in 50 ccm Essigsäure zugefügt. Die erhaltene Lösung wurde 3 1/2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, spontan abkühlen gelassen, und es wurden 150 ccm Wasser zugefügt. Die Lösung wurde mittels eines Bades aus Wasser und Eis auf etwa 0°C. abgekühlt, wodurch 12 g

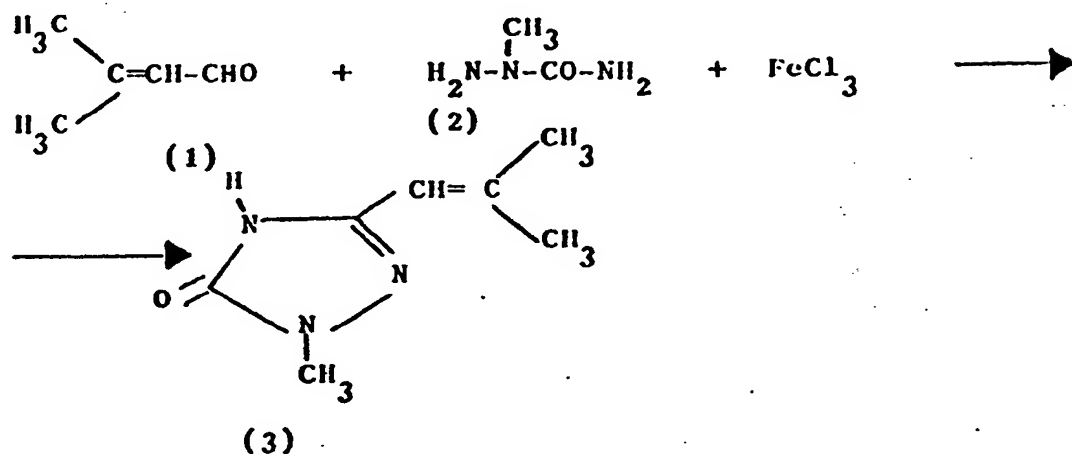
809820/0983

31
- 26 -

1-Methyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-1,2,4-triazol-5-on (2) ausfielen. F. nach Umkristallisation aus Äthylacetat = 215-216°C.

Beispiel 13

Herstellung von 1-Methyl-3-(β,β -dimethylvinyl)-1,2,4-triazol-5-on



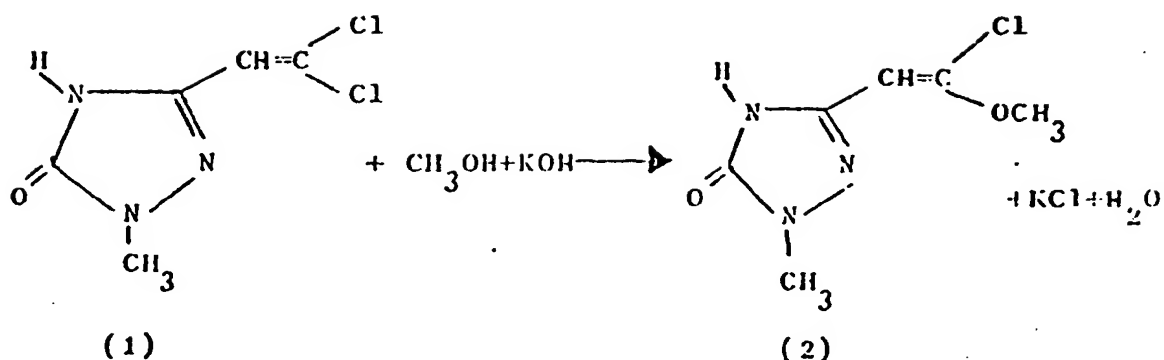
Zu einer Lösung aus 10,6 g (0,119 Mol) 2-Methylsemicarbazid (2) in 100 ccm Essigsäure wurden 10 g (0,119 Mol) β,β -Dimethylacrolein (1) eingetropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 Minuten bei 50°C. gerührt, dann wurde eine Lösung aus 64,2 g (0,237 Mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 60 ccm Wasser zugefügt. Das ganze wurde 3 Stunden bei 75°C. gerührt, in 400 ccm Wasser gegossen und 2 Mal mit je 150 ccm Äthylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser und einer gesättigten NaHCO_3 Lösung gewaschen und mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert.

Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 4 g 1-Methyl-3-(β,β -dimethylvinyl)-1,2,4-triazol-5-on (3) mit einem F. von 144-146°C.

Beispiel 14

Herstellung von 1-Methyl-3-(β -chlor β -methoxyvinyl)-1,2,4-triazol-5-on

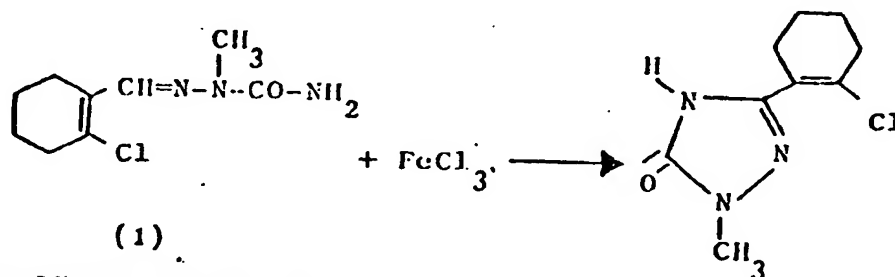
809820/0983



In einen mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 6,8 g (0,035 Mol) 1-Methyl-3-(β,β-dichlorovinyl)-1,2,4-triazol-5-on (1), 50 ccm Methanol und 8 g KOH eingeführt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt, dann in 150 ccm Wasser und 20 ccm konz. HCl gegossen und 3 Mal mit je 100 ccm Äthylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert und das Lösungsmittel entfernt. So erhielt man 3 g 1-Methyl-3-(β-chlor-β-methoxyvinyl)-1,2,4-triazol-5-on (2) mit einem F. von 198-199°C.

Beispiel 15

Herstellung von 1-Methyl-3-(2-chlor-1-cyclohexenyl)-1,2,4-triazol-5-on



Zu einer Lösung aus 27 g (0,1 Mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ccm Wasser wurden 50 ccm Essigsäure zugefügt. Die erhaltene Lösung wurde bei 100°C. gerührt, wobei innerhalb von 2 Stunden eine Lösung aus 10,8 g (0,05 Mol) des Semicarbazons (1) in 50 ccm Essigsäure eingetropft wurde.

Es wurde eine weitere Stunde erhitzt, dann wurde die Lösung abgekühlt und nach Zugabe von 300 ccm Wasser 2 Mal mit je 200 ccm Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wurde abgetrennt, mit einer gesättigten NaHCO_3 Lösung gewaschen und mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 4,5 g eines Öles, das sich nach Stehen verfestigte. Das feste Rohmaterial wurde mit Diäthyläther gewaschen und lieferte 4 g 1-Methyl-3-(2-chlor-1-cyclohexenyl)-1,2,4-triazol-5-on (3) mit einem F. von $183-185^\circ\text{C}$.

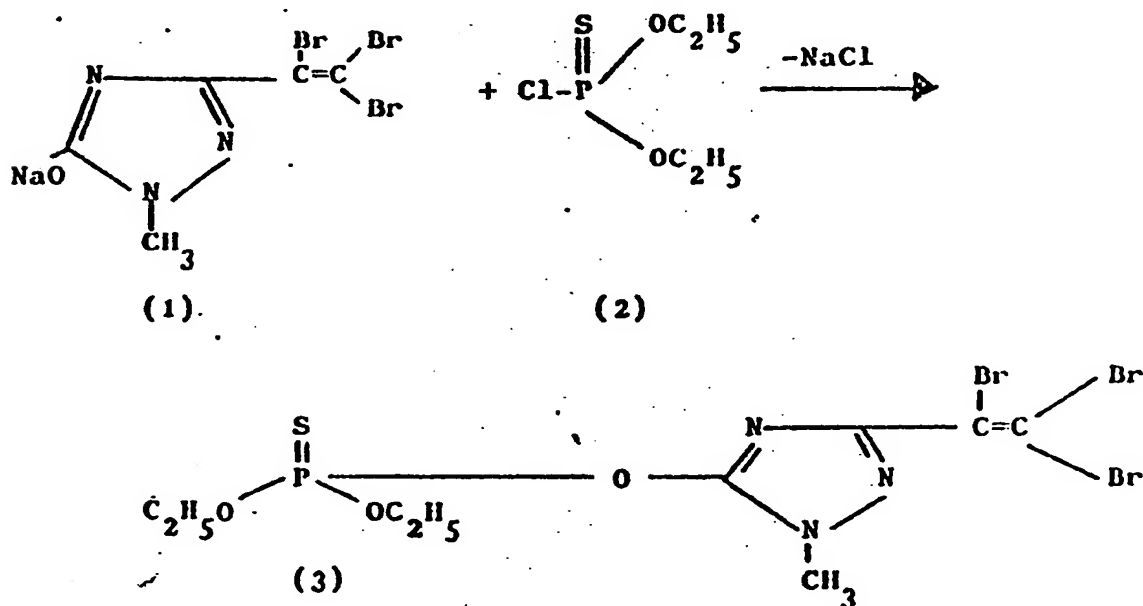
Elementaranalyse:

ber.: Cl 16,60 %

gef.: Cl 16,76 %

Beispiel 16

Herstellung von O,O-Diäthyl-O-(1-methyl-3-tribromvinyl-5-triazolyl)-thiophosphat



3,82 g (0,01 Mol) 1-Methyl-3-tribromvinyl-5-hydroxy-1,2,4-triazol (1) (Natriumsalz) wurden in 100 ccm Aceton gelöst und dazu 1,6 ccm (0,01 Mol) O,O-Diäthylchlorthiophosphat (2) zugefügt. Die Lösung wurde 2 Stunden auf 55-60°C. erhitzt, dann wurde das Aceton abgedampft und der Rückstand mit 100 ccm Diäthyläther und 50 ccm Wasser gesammelt. Nach Rühren wurde die organische Phase abgetrennt, mit wasserfreiem Na_2SO_3 entwässert und das Lösungsmittel abgedampft. So erhielt man 4,7 g eines gelben Öles, das durch Chromatographie auf Kieselsäuregel unter Verwendung von Benzol als Eluierungsmittel gereinigt wurde; Ausbeute: 3,5 g O,O-Diäthyl-O-(1-methyl-3-tribromvinyl-5-triazolyl)-thiophosphat (3) als weißer Feststoff mit einem F. von 45-50°C. In ähnlicher Weise erhielt man die anderen O,O-Diäthyl-O-triazolyl-thiophosphate von Tabelle 2.

Beispiel 17

Gemäß Beispiel 16 erhielt man aus 1-Methyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-5-hydroxyvinyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazol (Natriumsalz) und O,O-Dimethyl-1-chlorthiophosphat den O,O-Dimethyl-thiophosphorester von 1-Methyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-5-hydroxy-1,2,4-triazol (M 8373) mit einem F. von 102-103°C.

Elementaranalyse:

ber.: Cl 22,30 %

gef.: Cl 22,45 %

Beispiel 18

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden auf biologische Aktivität ausgewertet.

1) Biologische Aktivität gegen *Macrosiphum euphorbiae* (Blattläuse)

In Töpfen gezüchtete Kartoffelpflanzen wurden mit erwachsenen weiblichen Blattläusen infiziert und nach einigen Stunden mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte besprüht (vgl. Tabelle 5). 24 Stunden nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit bestimmt (unbehandelte Pflanzen = 0).

809820/0983

2) Biologische Aktivität gegen *Pieris brassicae* (Lepidopteren)

Abgeschnittene Blumenkohlblätter wurden mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte besprüht (vgl. Tabelle 5). Nach dem Trocknen wurden die Blätter mit 5 Tage alten Larven infiziert. 48 Stunden nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit bestimmt (unbehandelte Blätter = 0).

3) Biologische Aktivität gegen *Leptinotarsa decemlineata* (Coleopteren)

Kleine, in Töpfen gezüchtete Kartoffelpflanzen wurden mit 4 Tage alten Larven infiziert und dann mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte besprüht (vgl. Tabelle 4 und 5). 48 Stunden nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit bestimmt (unbehandelte kleine Pflanzen = 0).

4) Biologische Aktivität gegen *Culex pipiens* (Dipteren)

In Gläser, die eine wässrige Dispersion der Testprodukte enthielten, (vgl. Tabelle 4 und 5) wurden Moskitolarven des dritten und vierten Stadiums eingeführt. 24 Stunden nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit der Larven bestimmt (reines Wasser enthaltende Gläser = 0).

5) Biologische Aktivität gegen erwachsene *Tetranychus urticae* (Acarien)

Bohnenblätterscheiben wurden mit erwachsenen Acarien infiziert und dann mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte besprüht (vgl. Tabelle 4 und 5). 24 Stunden nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit bestimmt (unbehandelte Blattscheiben = 0).

6) Biologische Aktivität gegen *Tetranychus urticae* (Acarien)

Kleine Bohnenblätterscheiben wurden mit Acarieneiern infiziert und dann mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte besprüht (vgl. Tabelle 5). 6 Tage nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit bestimmt (unbehandelte Blattscheiben = 0).

809820/0983

7) Biologische Aktivität gegen Spodoptera littoralis (Lepidopteren)

Abgeschnittene Tabakblätter wurden mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte besprüht (vgl. Tabelle 4 und 5). Nach dem Trocknen wurden die Blätter mit 5 Tage alten Larven infiziert; 48 Stunden nach der Behandlung wurde die prozentuale Sterblichkeit der Larven bestimmt (unbehandelte Blätter = 0).

8) Biologische Aktivität gegen Meloidogyne incognita (Nematoden)

Eine 1:1 Mischung aus Ackerboden und Sand, die mit frischen Nematodenlarven und -eiern infiziert war, wurde durch einheitliches Mischen mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte behandelt (vgl. Tabelle 4 und 5). Dann wurde die Mischung in Kunststofföpfe verteilt, und nach 5 Tagen wurden in jedem Topf 5 kleine Tomatenpflanzen von etwa 20 cm Höhe eingepflanzt.

21 Tage danach wurden die Ergebnisse bestimmt. Der Wurzeln der aus dem Boden gezogenen Pflanzen wurden untersucht, um das Ausmaß der Infizierung aufgrund der Gallbildung zu bestimmen. Die nematozide Aktivität wurde als prozentuale Verringerung der Infizierung im Vergleich zur Kontrolle ausgedrückt (Pflanzen in unbehandeltem Boden == 0).

9) Biologische Aktivität gegen Hilemyia brassicae (Dipteren)

Pflanzerdenanteile wurden durch einheitliches Mischen mit einer wässrigen Dispersion der Testprodukte behandelt (vgl. Tabelle 4 und 5). Dann wurde die Erde in zwei Töpfe gegeben, und in jedem derselben wurden 4 kleine Radieschenpflanzen eingesetzt. Dann wurden die Pflanzen infiziert, indem man 50 Dipteren-eier in der Mitte der Topfoberfläche in die Erde eingeführte. Die Ergebnisse wurden 10 Tage nach der Behandlung aufgezeichnet, indem man die Pflanzen aus dem Boden zog und die an den Wurzeln und im umgebenden Boden anwesende Anzahl an Larven zählte. Die insektizide Wirksamkeit ist als prozentuale Verminderung der Infektion im Vergleich zu Kontrollpflanzen ausgedrückt (Pflanzen in unbehandelter Erde = 0).

809820/0983

10) Biologische Aktivität gegen Blatta orientalis (Ortopteren)

Boden und Wände von Glaskristallisierungsvorrichtungen wurden einheitlich mit einer acetonischen Lösung der Testprodukte behandelt (vgl. Tabelle 4 und 5). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden in jeden Behälter 10 80-100 Tage alte Neaniden eingeführt; dann wurden die Behälter mit einem Metallnetz abgedeckt. 24 Stunden nach der Behandlung wurden die Insekten in ähnliche, unbehandelte Behälter übergeführt und dort zweckmäßig ernährt. Die prozentuale Sterblichkeit (unbehandelte Insekten = 0) wurde 48 Stunden nach Behandlungsbeginn bestimmt.

In den oben genannten Resten stehen z.B. C_{1-5} -Alkylgruppen für Methyl, Äthyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, 1-Butyl, Pentyl C_{1-4} Alkylgruppen: wie oben nur ohne Pentyl; dies gilt auch für die Reste OC_{1-4} Alkyl bzw. SC_{1-4} Alkyl.

Alkenyl: für Propenyl, Butenyl, Pentenyl

Alkynyl: für Propinyl, Butinyl, Pentinyl

Halogen für Cl, Br, F oder J

Aryl für Phenyl, Toly, Naphthyl, Xyl

Poly im Zusammenhang mit Halogen bedeutet insbesondere ein, zwei, drei oder vier Halogenatome.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.